Dr. W. KOPACZEWSKI.

Einfluß verschiedener Säuren auf die Hydrolyse der Maltose durch Maltase.

Einfluß verschiedener Säuren auf die Hydrolyse der Maltose durch Maltase.

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

W. KOPACZEWSKI

aus Łęczyca (Polen).

ACAD
LIBRARY
BIBL

Freiburg (Schweiz)

St.-Paulus-Druckerei.

1911

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545305_0044

Cieniom Ukochanego Ojca,

Drogiej Matce,

Żonie-Przyjacielowi.

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium der biologischen Chemie der Universität Freiburg, unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Ch. Dhéré ausgeführt.

Seine energische wissenschaftliche Tätigkeit wird mir immer als Beispiel dienen und es sei mir gestattet Ihm an dieser Stelle für die wertvollen Ratschläge den herzlichsten Dank auszusprechen.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
Einleitung	9
Versuchsmethode	13
Experimenteller Teil	22
Zusammenfassung	49
Alphabetisches Säuren-Verzeichnis	59
Vergleichungstabelle	61

EINLEITUNG.

Im Jahre 1878 hatten F. Musculus und D. Gruber[1] festgestellt, daß bei der Einwirkung der Diastase auf Stärke außer Maltose auch Traubenzucker auftreten kann. Kurz nachher, im Jahre 1881, machte v. Mehring[2] die sehr wichtige Annahme, daß der bei Verzuckerung der Stärke entstehende Traubenzucker sich nicht direkt aus der Stärke, sondern erst bei der Umwandlung der Maltose bilde. Das spezifische Enzym, welches Maltose in zwei Moleküle Traubenzucker im Sinne der Gleichung: $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2C_6H_{12}O_6$ spaltet, ist schon im Jahre 1865 von Béchamp[3] im Urin entdeckt und «Nefrozymase» genannt worden; beschrieben wurde es jedoch erst im Jahre 1886 und zwar gleichzeitig von Cuisinier und Geduld[4], Bourquelot[5] sowie Hamburger[6].

[1] Musculus und Gruber, Ein Beitrag zur Chemie der Stärke. *Zt. f. physiol. Ch.*, II, 1878, S. 177.

[2] v. Mehring, Über den Einfluß der diastat. Fermente auf Stärke und Maltose. *Zt. f. physiol. Ch.*, V, 1881, S. 185.

[3] Zitiert nach Effront, *Les enzymes.* Paris, 1899, S. 243.

[4] *Chem. Ztbl.*, X, 1886, S. 614, cit. nach C. Oppenheimer: *die Fermente und ihre Wirkung*, II, 1909, Leipzig, S. 30.

[5] Bourquelot, Rech. sur. les propr. phys. du maltose. *Journ. de l'anat. et physiol.*, XXII, 1886, S. 162.

[6] Hamburger, Vergleich. Untersuch. über die Einwirkung des Speichels. *Pflüger's Arch.*, LX, 1895, S. 543.

Sie nannten es « Glucase ». Durch die Entdeckung dieses Enzyms, welches jetzt allgemein « Maltase » genannt wird, ließ sich die Entstehung des Traubenzuckers bei der Stärke-Hydrolyse in ungezwungener Weise erklären.

Nun folgte eine Reihe von Untersuchungen, welche die Darstellung des Enzyms, die Feststellung seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften, das Studium der Reversibilität seiner Wirkung und des Einflusses verschiedener chemischer Agentien bezweckten [1].

Der Einfluß der Säuren auf die Wirkung der zuckerspaltenden Enzyme ist zuerst von Kjeldahl [2] bei der Inversion des Rohrzuckers durch Invertase untersucht worden. Dabei ergab sich, daß die Säuren bis zu einer gewissen Konzentration einen beschleunigenden, dann aber, wenn die Konzentration steigt, einen hemmenden Einfluß auf die Hydrolyse üben. Man kann bei der Säure-Wirkung vier Konzentrationen unterscheiden : eine erste, welche die Hydrolyse zu befördern beginnt, eine zweite, bei welcher die Säurewirkung ihr Optimum erreicht, eine dritte, welche für den Prozeß indifferent bleibt und schließlich eine vierte, welche die Hydrolyse vollständig hemmt. (S. 24.)

Die Untersuchungen über den Einfluß verschiedener chemischer Agentien auf die Hydrolyse der Disaccharide durch Enzyme waren jedoch nicht gleichmäßig angeordnet. So ist z. B. die durch Maltase bewirkte Maltosespaltung in dieser Hinsicht bis jetzt nicht näher untersucht worden, obschon sie zu den interes-

[1] Literatur bei C. Oppenheimer, loc. cit. II, S. 29—34.

[2] Kjeldahl, *Meddelelser fra Carlsberg Labor.* I, 1881 ; cit. nach Oppenheimer, loc. cit.

santesten Prozessen gehört — da einerseits die Maltase sehr empfindlich gegen verschiedene chemische Agentien, anderseits die Maltose durch Säuren schwer hydrolysierbar ist [1]. — Man hat nur eine einzige Säure in ihrer Einwirkung auf die Hydrolyse der Maltose durch Maltase studiert und zwar die Schwefelsäure. [2] Henri und Philoche untersuchten nur den Einfluß des Spaltungsproduktes [3], Lintner und Kröber denjenigen der Antiseptika [4], Bokorny [5] und Bau [6] begnügten sich mit der Feststellung der Tatsache, daß manche Konzentrationen eines Stoffes einen gewissen Einfluß auf die Hydrolyse ausüben.

Aber auch die Arbeiten über die anderen zur Spaltung von Disaccharide befähigten Enzyme waren nicht genügend weit geführt worden, um etwaige allgemeinere Schlüsse ziehen zu können [7], man hatte entweder eine zu geringe Anzahl von Säuren untersucht, oder eine ganz unzuverlässige (kolorimetrische) Methode angewandt, wie es in der Arbeit Kübel's der Fall war [8].

[1] Siehe unten : « Experimenteller Teil ».

[2] Dubourg, *Ann. de l'Inst. Pasteur.*, III, 1889, S. 331.

[3] Henri und Philoche, Influence du glycose sur l'hydrolyse de la maltose. *Soc. Biolog.* LVI., 1905, S. 1005.

[4] Lintner und Kröber, Beobachtungen über die Hefeglycase. *Ber. d. D. chem. Ges.* XXVIII, 1895, S. 1050.

[5] Bokorny, Beobachtungen über die Maltase in der Hefe. *Chem. Ztg.* XXV, 1901, S. 502.

[6] Bau, *Woch. f. gesamt. Brauwesen*, XX, 1903, cit. nach Oppenheimer, loc. cit.

[7] M. Fernbach, Sur le dosage de la sucrase. *Ann. de l'Inst. Past.* III, 1889, S. 473 und 531. Rosenblatt et Rosenband, Recherches sur l'influence paralysante .... *Ann. de l'Inst. Past.* XXIV, 1910, S. 196.

[8] F. Kübel, Über die Einwirk. versch. Stoffe auf die Tätigkeit des Mundspeichels. *Pflüger's Arch.* LXXVI, 1903, S. 276.

Es wurde bisher nicht versucht, bei verschiedenen Säuren den Einfluß mehrerer nahe liegender Konzentrationen zu erforschen, oder die Abhängigkeit des Säure-Einflusses von der Konstitution der Säure festzustellen.

Aus diesen Gründen habe ich mir auf Veranlaßung des Herrn Professors Dr. Ch. Dhéré als Aufgabe gestellt, den Einfluß von 8 anorganischen und 54 organischen Säuren [1] auf die Hydrolyse der Maltose durch die Maltase näher zu erforschen.

[1] Siehe « Verzeichnis der Säuren ».

DIE VERSUCHSMETHODE.

I. Technik der Hydrolyse.

Von einer Anzahl Reagenzgläsern (Jenaer Glas) wurde eines mit 2 ccm destillierten Wassers, die übrigen mit der gleichen Menge einer verdünnten Säure gefüllt. Nun wurden alle Gläser zugepfropft und in einen Thermostaten (nach Ostwald) gestellt, dessen Temperatur konstant auf 39,5° C gehalten wurde. Diese Temperatur wurde gewählt, weil nach den Arbeiten von Lintner und Kröber[1] und Philoche[2] das Optimum der Maltase-Wirkung zwischen 39° C und 40° C liegen soll. Dann wurden die Lösungen von Maltose und Maltase folgendermaßen zubereitet:

Als Maltase diente die von E. Merck bezogene «Taka-Diastase», welche das durch die Tätigkeit des *Aspergillus Oryzae* (Cohn) auf gedämpften Reis gebildetes Enzym ist — ein weißgelbes, stark hygroskopisches Pulver[3]. Die Lösung war einprozentig (auf die End-Konzentration berechnet), mit destilliertem Wasser im Mörser zubereitet. Sie zeigte gegen Lackmus eine schwach alkalische Reaktion und reduzierte die Feh-

[1] Lintner und Kröber, loc. cit.

[2] Philoche, Action de la maltase, *Journ. de Physiol.*, VI, 1903, S. 1023—38.

[3] Merck's Index, 1902, 2. Aufl., S. 85. Die «Taka-Diastase» enthält neben Maltase auch Amylase, Verunreinigungen etc.

ling'sche Lösung. Wie ich mich überzeugt habe, ist das Verhältnis des Reduktionsvermögens der Maltose zur « Taka-Diatase » wie 100 : 80,75 ; es bleibt aber während der Versuchszeit unverändert. Die so zubereitete Lösung wurde nicht, wie bei anderen Untersuchungen filtriert, da die gebildete Zuckermenge nicht polarimetrisch, sondern chemisch bestimmt wurde, weshalb die Filtration nicht notwendig war. Einige Versuche überzeugten mich, daß für die in unserem Falle angemessene Versuchszeit, Zusatz eines Antiseptikums nicht erforderlich ist, da der Betrag des hydrolysierten Teils der Maltose mit oder ohne Antiseptikum unverändert blieb. In keinem Falle dürfte der Lösung von Maltase Natriumfluorid als Antiseptikum hinzugefügt werden ; denn es hat sich gezeigt, daß dieses Salz einen günstigen Einfluß auf die Fermentwirkung [1] ausübt, was vielleicht seiner schwach alkalischen Reaktion (gegen Lackmus) zuzuschreiben ist [2]. Es wurde auch keine Dialyse vorgenommen, da es sich nicht um die Feststellung absoluter, sondern relativer Werte handelte, und nur im ersteren Falle wäre, wie L. Preti [3] meint, die Dialyse notwendig.

Die Maltose-Lösung war zweiprozentig, unfiltriert. Die Maltose war von E. Merck bezogen, und die Lösung mittels kalten destillierten Wassers zubereitet. Auch hier, wie bei der Maltase-Lösung, ist mit 1 % und 2 % die Endkonzentration gemeint.

[1] Dasselbe beobachtete Treyer für die Amylase und Saccharase : *Arch. de Physiol.* Série 3, X, 1898, S. 679.

[2] Z. B. vergrößerte Natriumfluorid in einer Konzentration von 0,5 % (oder $^1/_4$ n) die Enzymwirkung um 67,8 %.

[3] L. Preti, Über die Wirkung der Salze .... *Bioch. Ztsch.*, IV, 1907, S. 1—6.

Nun wurden die beiden Lösungen in den Thermostaten gestellt und dort ca. ½ Stunde gelassen, damit sie die Temperatur 39,5° C erreichten. Dann wurden sie in einem Kölbchen unter gutem Schütteln gemischt, das Kölbchen mit Baumwolle umwickelt und die Lösung gleichmäßig in Reagenzgläser verteilt (zu je 3 ccm); die Reagenzgläser wurden geschüttelt, mit sterilisierten Pfropfen verstopft und wieder in den Thermostaten gestellt. Dort blieben sie 3 ½ Stunden. Es zeigte sich, daß während dieser Zeit schon etwa 28 % Maltose hydrolysiert wurde.

Nach Verlauf von 3 ½ Stunden wurde der Prozeß durch Zusatz eines Tropfens 33 %-iger Natronlauge vollständig gehemmt. Es erwies sich diese Menge vollkommen ausreichend, da der entsprechende Versuch zeigte, daß das Reduktionsvermögen der Lösung nach dem Hinzufügen der Lauge 25 Stunden unverändert blieb.

II. Zuckerbestimmungsmethode.

Die Bestimmung des gebildeten Gemisches von Glucose und Maltose kann nach drei verschiedenen Methoden erfolgen [1]:

1. Die biochemische Methode; sie beruht auf der Bestimmung der bei der alkoholischen Gährung gebildeten Kohlendioxydmenge:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 4C_2H_6O + 4CO_2 \quad .$$

In unserem Falle könnte man nicht die gewöhnlichen Bierhefen benutzen; denn sie scheiden auch Maltase aus. Man muß deshalb *Saccharomyces marxia-*

[1] M. Arthus, *Précis de chim. physiol.* Paris, 5 éd., 1908, S. 49—54.

nus (Hansen) verwenden, welcher die Glucose, nicht aber Maltose vergährt. Aber auch unter solchen Bedingungen ist diese Methode unpraktisch, besonders der Anwesenheit der Säuren wegen, welche die Fermentwirkung mehr oder weniger stören könnten.

2. Die polarimetrische Methode, welche sich auf die Bestimmung des Drehungsvermögens der beiden Zuckerarten begründet. Für meine Arbeit konnte sie nicht angewandt werden, weil einige Säuren, nämlich die sogen. optisch-aktiven, selbst die Polarisationsebene drehen; andere, obwohl sie selbst inaktiv sind, doch einen gewissen Einfluß auf das Drehungsvermögen der optisch-aktiven Zuckerarten ausüben [1].

3. Es bleibt also nur die chemische Methode, welche in der Reduktion gewisser Metalloxyde durch einige Zuckerarten besteht. Sie erwies sich für die vorliegende Arbeit als sehr geeignet, da keine der studierten Säuren ein eigenes bestimmbares Reduktionsvermögen in den verwendeten Konzentrationen besitzt.

Die gebildete Zuckermenge wurde nach der Methode von G. Bertrand [2] bestimmt. Sie beruht auf dem folgenden Prinzipe:

Wie bekannt gehört die Maltose zu denjenigen Zuckerarten, welche einige Metalloxyde in alkalischen Lösungen bei der Siedetemperatur zu reduzieren vermögen; z. B. die Fehling'sche Lösung, aus welcher sie Kupferoxydul ausscheidet. Dieses Kupferoxydul wird nicht, wie nach den älteren Methoden, als Kupferoxyd oder metallisches Kupfer zur Wägung gebracht, sondern

[1] Rimbach und Weber. Über d. Einw. d. anorg. Subst. auf die Drehung der Lävulose und Glucose. *Z. f. physik. Ch.*, LI. 1905, S. 473.

[2] G. Bertrand, Le dosage des sucres réducteurs. *Bull. de la Soc. Chim.*, Série 3, XXXV, 1906, S. 1285.

in Kupfersulfat übergeführt und zwar mittels Ferrisulfat in schwefelsaurer Lösung nach der Gleichung:

$$Cu_2O + Fe_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 = 2CuSO_4 + 2FeSO_4 + H_2O.$$

Das gebildete Ferrosulfat bestimmt man volummetrisch durch Kaliumpermanganat. Aus der Gleichung geht hervor, daß den 2 Molekülen Kupfersulfat, resp. Kupfers, 2 Moleküle Ferrosulfat, die durch Kaliumpermanganat oxydiert werden, entsprechen. Wenn man also den Gehalt an Kaliumpermanganat in den verbrauchten Mengen kennt (Titerstellung mit Oxalsäure), ist es leicht, die gebildete Kupferoxydulmenge zu berechnen. — Der Endpunkt der Reaktion ist leicht festzustellen (und das ist der große Vorteil der Methode), nämlich dadurch, daß die blaugrüne Farbe der Flüssigkeit durch einen überschüssigen Tropfen der Permanganatlösung in die rote übergeht. Im übrigen muß ich auf die Original-Arbeit verweisen.

Ihrer Einfachheit und Zuverläßigkeit wegen hat sich diese Methode als die beste erwiesen. Jedoch sind einige Forscher, wie Bayliss und Tösaku-Kinoschita in Bezug auf den Wert dieser Methode anderer Meinung [1]. Der erstere betrachtet als einzig zuverläßige Methode diejenige von Allihn mit der Verbesserung von Aders Plimmer [2]; der zweite — diejenige von Pavy, die von Kumagava-Suto verbessert wurde. Meine eigenen Versuche überzeugten mich, daß die Methode von Bertrand die beste ist. Daß sie die

[1] M. W. Bayliss, *Das Wesen der Enzymwirkung*, 1910, S. 27. Tösaku-Kinoschita. Vergl. Untersuch. einig. Zuckerbest.-Met. *Bioch. Zeitsch.*, IX, 1908, S. 208.

[2] Plimmer, On the presence of Lactose in the Intestins *Journ. of Physiol.*, XXXV. 1906, S. 20—31.

gebührende Anerkennung noch nicht gefunden hat, erklärt sich vielleicht dadurch, daß sie verhältnismäßig neu ist. (Die beiden oben genannten Forscher erwähnen sie nicht.) Ich gebe die Resultate der Prüfung dieser Methode in Zusammenstellung mit analogen Versuchen von Philoche[1]. (Siehe Tabelle Seite 19.)

Aus der Tabelle sieht man, daß die Versuchsfehler innerhalb ± 1.5 % liegen.

Ich habe die Genauigkeit der Zuckerbestimmungsmethode noch dadurch erhöht, daß ich die Ablesungen der Kaliumpermanganat-Lösung an einer Bürette mit ovalem Querschnitt und Teilungen in $^1/_{20}$ ccm durchgeführt habe ; an einer solchen Bürette kann man noch leicht $^1/_{40}$ ccm ablesen[2]. Dadurch wurde der Versuchsfehler noch kleiner und betrug nur ± 0,5 %.

III. Berechnung des hydrolysierten Teils der Maltose.

Der hydrolysierte Anteil der Maltose wurde nach der graphischen Methode von Porcher[3] berechnet. Diese Methode ist sehr einfach und besteht in folgendem :

Wie bekannt, ist das Reduktionsvermögen der Glucose größer als das der Maltose, deshalb erweist sich das Reduktionsvermögen nach der Hydrolyse der Maltose vergrößert. Man bestimmt nun das Verhältnis des Reduktionsvermögens der nicht hydrolysierten

[1] *loc. cit.*

[2] *Chem. ZB.*, I, 1906, S. 725. Eine Unbequemlichkeit dieser Bürette, nämlich, daß sie schwer zu füllen ist, beseitigte Herr Prof. Dr. Dhéré dadurch, daß er der Öffnung eine trichterartige Form gegeben hat.

[3] Porcher, Les calculs de la proportion hydrolysée du lactose . . . . . *Bull. Soc. Chim.*, I, 1905, S. 1285.

No	Gehalt in % an		Glucose in mg		Maltose in mg		Verhältnis der Glucose zur Maltose (gegeben)	Verhältnis der Glucose zur Maltose (gef. nach Bertrand)	Unterschied in %	Verhältnis der Glucose zur Maltose (nach Zahlen v. Philoche)	Unterschied in %
	Maltose	Glucose	gegeb.	gef.	gegeb.	gef.					
1	—	4%	20.0	19.8	—	—	—	—	—	—	—
2	1%	3%	29.7	29.1	10.8	10.8	0.750	0 740	— 1.3	0.820	+ 9.3
3	2%	2%	19.8	19.6	21.6	21.5	0.500	0.494	— 1.2	0.520	+ 4.0
4	3%	1%	9.9	9.8	32.1	32.0	0.250	0.253	+ 1.2	0.230	- 8.0
5	4%	—	—	—	20	21.6	—	—	—	—	—

zu demjenigen der vollständig hydrolysierten Maltose, welches in diesem Falle 1 : 1,64 beträgt. Erscheint also das Reduktionsvermögen 1,64 mal vergrößert, so ist die Maltose vollständig hydrolysiert. Aus der Gleichung $\frac{1.64}{100} = \frac{Q}{x}$ kann man x (den hydrolysierten Teil des Zuckers) bestimmen. Q — das Verhältnis des Reduktionsvermögens des Zuckers vor und nach der Hydrolyse — ist jedesmal zu berechnen. Um diese Rechnung zu vermeiden konstruierte Porcher eine Kurve, welche die Bestimmung des hydrolysierten Teils der Maltose bedeutend erleichert: man mißt auf der Abszisse 64 Teile ab, von welcher jeder dem Verhältnisse $^{101}/_{100}$, $^{102}/_{100}$, $^{103}/_{100}$ u. s. w. entspricht; vom letzten Punkte aus zeichnet man eine Ordinate, welche 100 solcher Teilungen trägt, und verbindet den letzten Punkt derselben mit dem Anfange der Koordinate; es entsteht auf solche Weise eine Kurve, welche uns den hydrolysierten Teil zu bestimmen ermöglicht [1].

Nach dieser Methode berechnete Porcher den hydrolysierten Teil des Zuckers mit dem maximalen Fehler von ± 3 %. Zusammen mit dem Fehler, mit welchem bei der Bertrand'schen Methode behaftet ist, beträgt also der Versuchsfehler in meiner Arbteit ± 3,5 %.

IV. Bemerkungen.

Es muß noch folgendes bemerkt werden:

1. Jeder Versuch war von der Prüfung begleitet, ob die größte Säure-Konzentration allein nicht die Maltose hydrolysiere;

[1] Die Methode von Porcher ist für die Lactose ausgearbeitet worden, läßt sich aber sehr leicht auch für die Maltose anwenden; vergleiche darüber: A. Morel, *Précis de technique chimique*. Paris, 1909, S. 388.

2. Der Titer der Maltose-Lösung wurde jedesmal durch Analyse festgestellt (S. 16).

3. Der Titer der gebrauchten Säuren wurde auf alkalimetrischem Wege bestimmt, unter Benutzung von Phenolphtaleïn für schwächere und von Lackmus für stärkere Säuren (Ausnahmen bilden nur die Borsäure und die Oxybenzoesäuren, deren Gehalt durch Wägung bestimmt werden mußte [1]).

4. Jede Säure wurde in ihrer Wirkung in zwei bis drei Serien studiert : die erste Serie diente als Vorprüfung, und es wurden dabei möglichst von einander abweichende Konzentrationen gewählt ; die zweite hatte als Aufgabe, das Optimum der Säure-Wirkung festzustellen ; und nur für einige anorganische Säuren, die sich als sehr aktiv erwiesen, war eine dritte Serie notwendig.

[1] Vergl. « Experimenteller Teil ».

EXPERIMENTELLER TEIL.

Bevor der Einfluß der Säuren auf die Maltose-Hydrolyse durch Maltase geschildert wird, soll einiges über die Hydrolyse der Maltose durch Säuren angegeben werden.

In den bisherigen Arbeiten über den Einfluß verschiedener chemischer Agentien auf die Wirkung von Enzymen, welche Disaccharide- (Saccharose und Lactose) spalten, mußte auch die Prüfung der Hydrolyse des Zuckers durch Säuren vorgenommen werden, da sich gezeigt hatte, daß die Säure in derjenigen Konzentration, bei welcher ihr Einfluß auf die Fermentwirkung bemerkbar ist, den Zucker hydrolysiert [1].

Die Maltose erwies sich jedoch in unseren Versuchen so schwer durch Säuren hydrolysierbar, daß sogar diejenige Konzentration, welche die Fermentwirkung ganz hemmte, sie nicht zu hydrolysieren vermochte.

In der chemischen Literatur finden wir Angaben, die darauf hinweisen, daß die Hydrolyse der Maltose durch verdünnte Säuren viel langsamer erfolgt, als diejenige des Rohrzuckers [2].

Meißl [3] meint, daß sie unter gleichen Bedingungen

[1] Siehe bei Effront, *loc. cit.*, S. 79. Cole, *loc. cit.*

[2] F. Beilstein, *Handb. d. org. Ch.*, III. Aufl., 1893. I. Bd., S. 1060.

[3] Meißl, *Journ. f. prak. Ch.*, XXV, 1882, S. 125.

fünfmal länger als die des Rohrzuckers dauert. Entsprechende Versuche führten mich zu folgenden Resultaten :

Konzentrat. der Säure	Zeit	Temperatur	Maltose gespaltet durch : (in %)	
			HCl	H_2SO_4
$^1/_{15}$ n	3 $^1/_2$ St.	39.5° C	0.0	—
$^1/_{90}$ n	»	»	0.0	—
$^1/_2$ n	6 St.	»	17.8	10.7
$^1/_{10}$ n	»	»	7.0	0.0
$^1/_2$ n	22 St.	»	36.0	17.8
$^1/_{10}$ n	»	»	14.4	3.5

Zu fast gleichen Resultaten sind andere Forscher, wie Meißl[1], Sigmond[2], Bokorny[3] schon vorher gekommen. Bokorny berichtet, daß die Hydrolyse der Maltose durch 3 prozentige Schwefelsäure ($^{100}/_{121}$ n) binnen 3 $^1/_2$ Stunden, bei der Temperatur 100° C. fast vollständig ist. Anderseits gibt Cole[4] für die Hydrolyse des Rohrzuckers an, daß die $^1/_{90}$ n Salzsäure, bei 40° C, in 22 Stunden 7,4 % desselben hydrolysiert. Besonders die letztere Angabe ist mit meinen Ergebnissen vergleichbar, da Zeit und Temperatur dieselben sind ; wenn man die Resultate von Meißl und Cole berücksichtigt, so sieht man, daß meine Zahlen den früheren Literaturangaben entsprechen.

[1] *loc. cit.*
[2] Sigmond, *Ztsch. f. physik. Ch.*, XXVII. 1894, S. 385.
[3] Bokorny, *Chem. Ztg.*, XXV, 1901, S. 502.
[4] Cole, *Journ. of Physiology*, XXX, 1904, S. 281.

Es soll nun die Art und Weise der Angabe meiner übrigen Resultate an einem Beispiele erörtert werden.

Wie ich schon erwähnt habe, sind für den Einfluß der Säuren auf den Fermentationsprozeß vier Säure-Konzentrationen charakteristisch. Die Reihenfolge derselben ist bei allmählicher Steigerung der Säurekonzentration die folgende :

1. Die kleinste, die Maltasewirkung befördernde Säurekonzentration.

2. Die Konzentration, in der diese begünstigende Wirkung der Säure ihr Maximum erreicht (im folgenden gewöhnlich die «optimale Säurekonzentration» genannt).

3. Die Konzentration, in der die Säure die Wirkung der Maltase zu hemmen beginnt.

4. Die Konzentration, in der die Säure diese Wirkung völlig hemmt.

Diesen Wechsel im Einfluß der Säuren auf die Enzymwirkung stellt die Kurve (Tab. I) dar [1].

Bei der Angabe der Resultate ist der erste und dritte Punkt mit 0,0 % bezeichnet ; der vierte mit — 100,0 % und der zweite mit entsprechenden Zahlen, welche den Grad des günstigen Einflusses der Säure bedeuten. So bedeutet z. B. + 100,0 %, daß die Säure die Fermentwirkung verdoppelt hatte.

[1] Als Beispiel diente hier der Einfluß der Schwefelsäure auf die Hydrolyse der Maltose durch Maltase.

I. Die anorganischen Säuren.

1. *Einbasische Säuren.* Von einbasischen Säuren habe ich nur drei studiert, nämlich die Salzsäure, Salpetersäure und Jodsäure. Die Chlorsäure zersetzt sich oberhalb 40° C [1], die Bromsäure gibt freie Bromwasserstoffsäure schon unter 40° ab [2], Brom- und Jodwasserstoffsäure enthalten immer freies Halogen: aus diesen Gründen konnte ich sie für meine Arbeit nicht anwenden. Die drei studierten Säuren wurden in drei Serien geprüft, da sie sich sehr aktiv erwiesen und für die Bestimmung des Optimums der Wirkung einander sehr nahe stehende Konzentrationen gewählt werden mußten. Die Resultate sind in der Tabelle II angegeben.

2. *Zweibasische Säuren.* Unter diesen wurden zwei, nämlich die Schwefelsäure und die phosphorige Säure studiert. Die letztere wurde titriert unter Benutzung von Phenolphtalein als Indikator. (S. Tabelle III.)

3. *Drei- und mehrbasische Säuren.* Es sind die Borsäure, Ortho-Phosphorsäure und Arsensäure untersucht worden.

Der Gehalt der Borsäure wurde durch Wägung [3] der der Phosphorsäure und Arsensäure acidimetrisch unter Benutzung im ersten Falle von Phenolphtalein, im zweiten von Lackmus als Indikatoren bestimmt. Es zeigte sich, daß nur zwei Versuchsserien nötig waren, um bei diesen Säuren das Optimum der Wirkung festzustellen. Alle untersuchten anorganischen Säuren er-

[1] Moissan, *Chimie anorganique,* Paris, I, 1904, S. 295.

[2] W. Ostwald, Elektrochemische Studien. *Journ. f. prak. Ch.,* XXXI, 1885, S. 433.

[3] Gmelin-Kraut-Friedheim, *Handb. der anorg. Ch.,* Heidelberg, 1909, 7. Aufl., II., Abt. 3, S. 584.

Tabelle II.

Säure-Konzentration	H — Cl			HO — N^O/^O			HO — J^O/^O		
	I. Serie	II. Serie	III. Serie	I. Serie	II. Serie	III. Serie	I. Serie	II. Serie	III. Serie
0.100 N	— 100.0			— 100.0			— 100.0		
0.080 »									
0.066 »									
0.057 »									
0.050 »	— 100.0			— 100.0			— 81.4		
0.040 »									
0.033 »									
0.028 »									
0.025 »	— 90.5	— 90.8		— 90.8	— 90.7		— 62.1	— 63.2	
0.0166 »		— 27.1			— 27.1			— 17.8	
0.012 »		+ 46.4			+ 37.1			+ 46.4	
0.010 »	+ 123.3	+ 121.4		+ 111.4	+ 111.4		+ 83.5	+ 83.5	
0.0066 »		+ 139.2	+ 139.2		+ 139.2	+ 139.2		+ 139.2	+ 139.2
0.0062 »			+ **148.5**			+ **148.5**			+ **143.8**
0.0059 »			+ 139.2			+ 143.5			+ 130.0
0.0056 »			+ 130.0			+ 139.2			+ 121.4
0.0053 »			+ 121.4			+ 134.6			+ 116.4
0.0050 »		+ 111.4	+ 111.5		+ 130.0	+ 130.0		+ 111.4	+ 111.4
0.0040 »	+ 75.9	+ 74.2		+ 92.1	+ 92.1		+ 92.1	+ 92.1	
0.0020 »	+ 52.1			+ 50.7			+ 55.7		
0.0013 »	+ 28.4			+ 27.8			+ 37.1		
0.00044 »	0			0			0		

Tabelle III.

Säure-Konzentration	HO, HO, S, O, O			O = P, OH, OH, H	
	I. Serie	II. Serie	III. Serie	I. Serie	II. Serie
0.100 N	— 100.0			+ 55.7	
0.080 »					
0.066 »					
0.057 »					
0.050 »	— 81.4			+ 83.5	+ 79.8
0.040 »					+ 92.1
0.033 »					+ 111.4
0.028 »					+ 139.2
0.025 »	— 61.2	— 61.2		+ 111.4	+ 111.4
0.0166 »		— 27.1			+ 92.1
0.012 »		+ 37.1			+ 87.7
0.010 »	+ 82.4	+ 82.4		+ 74.2	+ 74.2
0.0066 »		+ 139.2	+ 139.2		
0.0062 »			+ 148.5		
0.0059 »			+ 158.5		
0.0056 »			+ 148.5		
0.0053 »					
0.0050 »		+ 114.2			
0.0040 »	+ 83.5	+ 83.5		+ 46.4	
0.0020 »	+ 65.0			+ 27.8	
0.0013 »	+ 55.7			+ 18.5	
0.00044 »	0			0	

wiesen sich als sehr aktiv. Eine interessante Ausnahme macht hier die Borsäure. (Vgl. darüber « Zusammenfassung ».) Tabelle IV.

Tabelle IV.

Säure-Konzentration	$B(OH)_3$		$O=P(OH)_3$		$O=As(OH)_3$	
	I. Serie	II. Serie	I. Serie	II. Serie	I. Serie	II. Serie
0.400 N		+27.8				
0.200 »		+27.8				
0.130 »		+22.9				
0.100 »	+18.5	+18.5	+ 65.0	+ 60.7	+ 55.7	+ 51.2
0.080 »				+ 65.0		+ 83.5
0.066 »				+ 83.5		+111.4
0.057 »				+102.1		**+139.2**
0.050 »	+ 18.5		+121.4	+121.4	+111.4	+111.4
0.040 »				**+148.5**		+106.7
0.033 »				+139.2		+102.1
0.028 »				+121.4		+ 96.9
0.025 »	+ 9.2		+102.1	+102.1	+ 92.1	+ 92.1
0.0166 »						
0.012 »						
0.010 »	0		+ 83.5		+ 83.5	
0.006 »						
0.005 »						
0.004 »	0		+ 55.7		+ 65.0	
0.002 »	0		+ 37.1		+ 46.4	
0.0013 »	0		+ 27.8		+ 27.8	
0.00044 »	0		0		+ 9.2	

II. Organische Säuren [1].

A. Fettreihe.

1. *Einbasische gesättigte Säuren.* Von den Säuren dieser Reihe habe ich die Ameisensäure, Essigsäure,

[1] Alle Konstitutionsformeln sind dem Lehrbuche von Krafft, *Organische Chemie,* Leipzig, 1905, 4. Auflage entnommen.

Propionsäure, normale und iso-Buttersäure und zwei isomere Valeriansäuren berücksichtigt [1].

Aus den Resultaten (Tab. V) sieht man deutlich, daß mit wachsender Anzahl CH_2-Gruppen die Aktivität der Säuren sinkt. Das läßt die Kurve (Tab. VI) sofort erkennen.

Es ist sehr charakteristisch, daß die wenig aktiven Säuren, wie z. B. die Buttersäure noch in der Konzentarion $^1/_{2250}$ n einen günstigen Einfluß auf die Hydrolyse üben; in diesem Falle stellt diesen Einfluß die Zahl + 18,2 % dar, was bedeutet, daß die Säure die Hydrolyse um 18,2 % beschleunigt hatte.

Was die Isomerie anbetrifft, so wurde ihr Einfluß in zwei Fällen untersucht: bei den Buttersäuren und bei drei Valeriansäuren. Die Resultate der Prüfung der Isomerie stimmen in beiden Fällen überein, wie es uns die Tabelle VII zeigt.

[1] Bei allen Säuren dieser Reihe habe ich folgendes bemerkt: wird unfiltrierte Taka-Diastase mit $^1/_{10}$ n Säure 3 $^1/_2$ Stunden auf 39,5° C erwärmt, sodann mit einem Tropfen 33 %-iger Natronlauge versetzt und bei Zimmertemperatur 24 Stunden gelassen, so bilden sich schöne, nadelförmige, weiße Kristalle. Die Kristallform war bei allen oben genannten Säuren gleich.

Tabelle V.

Säure-Konzentration	Ameisensäure H — COOH		Essigsäure CH_3 · COOH		Propionsäure CH_3 CH_2 COOH		Buttersäure CH_3-CH_2 CH_2-COOH		Valeriansäure CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-COOH	
	I. Serie	II. Serie	I. Serie	II. Serie	I. Serie	II. Serie	I. Serie	II. Serie	I. Serie	II. Serie
0.400 N								+ 92.1		+ 121.4
0.200 »								+ 121.4		+ 139.2
0.130 »								+ 139.2		+ **158.5**
0.100 »	+ 9.5		+ 63.6		+ 114.0		+ 158.5	+ **158.5**	+ 154.8	+ 153.5
0.080 »								+ 153.5		+ 151.0
0.066 »								+ 148.5		+ 148.5
0.057 »								+ 143.8		+ 146.0
0.050 »	+ 92.1	+ 92.1	+ 81.8	+ 83.5	+ 142.3	+ 139.2	+ 148 5	+ 139.2	+ 142.6	+ 143.8
0.040 »		+ 111.4		+ 102.1		+ **158.5**				
0.033 »		+ 121.4		+ 121.4		+ 148.5				
0.028 »		+ 130.0		+ **148.5**		+ 143.8				
0.025 »	+ 139.2	+ 139.2	+ 123.7	+ 121.4	+ 112.3	+ 139.2	+ 144.2		+ 132.8	
0.0166 »		+ **148.5**		+ 116.4		+ 134.6				
0.012 »		+ 139.2		+ 111.4		+ 130.0				
0.010 »	+ 130.0	+ 130.0	+ 95.7	+ 92.1	+ 123.3	+ 121.4	+ 130.0		+ 123.7	
0.006 »										
0.005 »										
0.004 »	+ 111.4		+ 80.0		+ 85.4		+ 102.1		+ 100.0	
0.002 »	+ 37.1		+ 52.7		+ 39.9		+ 65.0		+ 81.8	
0.0013 »	+ 27.8		+ 22.7		+ 28.4		+ 55.7		+ 45.4	
0.00044 »	0		0		+ 9.5		+ 18.2		+ 18.2	

Tabelle VI.

Einfluß der 1-basischen gesättigten organischen Säuren auf die Hydrolyse der Maltose durch Maltase.

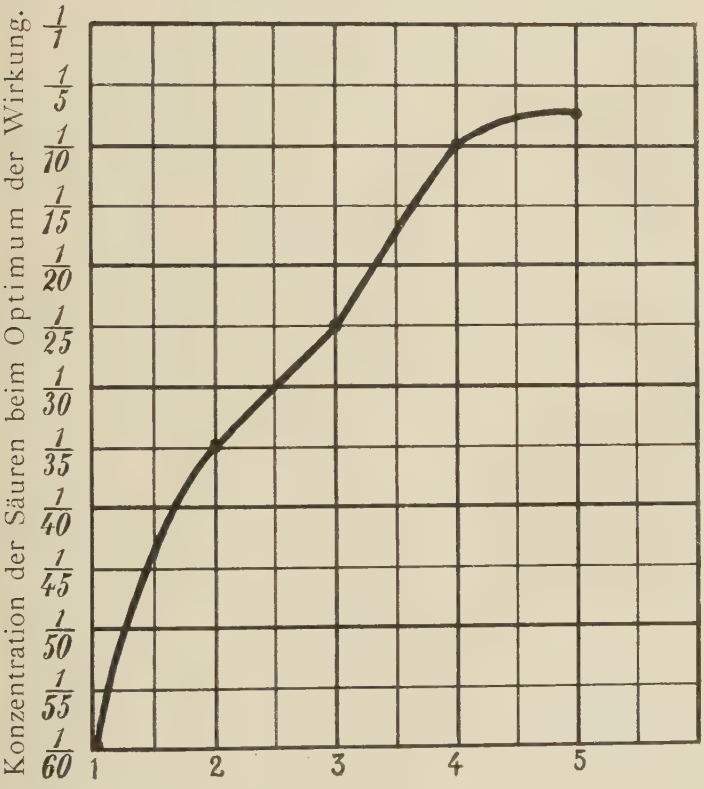


Tabelle VII.

Säure-Konzentration	Buttersäure (n) $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$		Buttersäure (iso) $(CH_3)_2CH-COOH$		Valerian-s (norm.) $CH_2-(CH_2)_3-COOH$		Valerian-s (iso) $(CH_3)_2CH-CH_2-COOH$		Trimethylessigsäure $(CH_3)_3C-COOH$	
	I. Serie	II. Serie	I. Serie	II. Serie	I. Serie	II. Serie	I. Serie	II. Serie	I. Serie	II. Serie
0.400 N		+ 92.1				+ 121.4				
0.200 »		+ 121.4				+ 139.2				
0.130 »		+ 139.2				**+ 158.5**				
0.100 »	+ 158.5	**+ 158.5**	+ 158.5	+ 148.5	+ 154.8	+ 153.5	+ 130.0	+ 130.0	+ 119.8	+ 111.4
0.080 »		+ 153.5		+ 153.0		+ 151.0		+ 139.2		+ 121.4
0.066 »		+ 148.5		+ 158.5		+ 148.5		+ 148.5		+ 130.0
0.057 »		+ 143.8		**+ 163.5**		+ 146.0		+ 153.5		+ 139.2
0.050 »	+ 148.5	+ 139.2	+ 158.5	+ 158.5	+ 142.6	+ 143.8	+ 158.5	**+ 158.5**	+ 152.5	+ 148.5
0.040 »				+ 153.5				+ 153.5		+ 153.5
0.033 »				+ 148.5				+ 148.5		**+ 158.5**
0.028 »				+ 143.8				+ 143.8		+ 139.2
0.025 »	+ 144.2		+ 148.5	+ 139.2	+ 132.8		+ 148.5	+ 139.2	+ 119.8	+ 121.4
0.0166 »										
0.012 »										
0.010 »	+ 130.0		+ 130.0		+ 123.7		+ 139.2		+ 87.1	
0.006 »										
0.005 »										
0.004 »	+ 102.1		+ 83.5		+ 100.0		+ 121.4		+ 54.4	
0.002 »	+ 65.6		+ 46.4		+ 81.8		+ 83.5		+ 32.6	
0.0013 »	+ 55.7		+ 37.1		+ 45.4		+ 46.4		+ 21.7	
0.00044 »	+ 18.2		+ 9.2		+ 18.2		+ 9.5		0	

Sehr charakteristisch ist das Verhalten der Chlorsubstitutionsprodukte der Essigsäure : diese Säure wird nämlich durch den Eintritt des Chlors viel aktiver als vorher. Das veranschaulicht die Tabelle VIII.

Bemerkenswert ist, daß so aktive Säuren, wie Mono-, Di-, und Trichloressigsäure noch bei der Konzentration $^1/_{2250}$ n einen günstigen Einfluß auf die Hydrolyse ausüben können.

2. *Einbasische ungesättigte Säuren.* Von diesen sind nur Acryl- und Crotonsäure studiert worden, da die homologen Säuren, sowie die der Reihe $C_nH_{2n-4}O_2$ entweder sehr wenig löslich, oder im Handel nicht zu bekommen sind. Die Resultate der Versuche sind in der Tabelle IX angegeben.

3. *Einbasische Oxycarbonsäuren.* Es wurden nur drei Säuren geprüft, nämlich zwei zweiwertige : die Glykol- und die (Gärungs-)Milchsäure, und eine sechswertige : die Gluconsäure. Andere, wie die Glycerinsäure, Erythritsäure, l-Arabonsäure sind entweder schwer oder gar nicht löslich, oder kommen im Handel nicht vor. (S. Tabelle X.)

4. *Keto- und Aldehydsäuren* (einbasische). Es wurden nur α- und γ-Ketosäuren untersucht [1].

Als Beispiel der Aldehydsäuren wurde die Glyoxalsäure gewählt. Die Ergebnisse der Versuche zeigt uns die Tabelle XI.

5. *Zweibasische gesättigte Säuren.* Für die Versuche sind die ersten fünf Glieder dieser Reihe verwendet worden. Dabei wurde eine interessante Erscheinung bemerkt: die Oxalsäure nämlich, war den wirksamsten anorganischen Säuren in ihrer Aktivität gleich ; dann nahm die Aktivität ab bis zur Bernsteinsäure ; die

[1] Krafft, *loc. cit.*, S. 177.

Tabelle VIII.

Säure-Konzentration	Essigsäure $CH_3 — COOH$		Monochloressigsäure $CH_2Cl — COOH$		Dichloressigsäure $CHCl_2 — COOH$		Trichloressigsäure $CCl_3 — COOH$	
	I. Serie	II. Serie	I. Serie	II. Serie	I. Serie	II. Serie	I. Serie	II. Serie
0.100 N	+ 63.6		— 90.7		— 100.0		*	
0.080 »								
0.066 »								
0.057 »								
0.050 »	+ 81.8	+ 83.5	— 27.1		— 100.0		*	
0.040 »		+ 102.1						
0.033 »		+ 121.4						
0.028 »		**+ 148.5**						
0.025 »	+ 123.7	+ 121.4	+ 55.7	+ 54.4	— 64.2	— 61.2	*	?
0.0166 »		+ 116.4		+ 74.2		0		— 90.7
0.012 »		+ 111.4		+ 102.1		+ 65.0		— 45.7
0.010 »	+ 95.7	+ 92.1	+ 120.7	+ 121.4	+ 130.0	+ 130.0	0	0
0.006 »				**+ 158.5**		+ 143.8		+ 65.0
0 005 »				+ 148.5		**+ 158.5**		**+ 138.5**
0.004 »	+ 80.0		+ 139.2	+ 139.2	+ 111 4	+ 111.4	+ 111.6	+ 111.4
0.002 »	+ 52.7		+ 65.0		+ 55.7		+ 36.1	
0.0013 »	+ 22.7		+ 27.8		+ 46.4		+ 33.3	
0.00044 »	0		+ 9.2		+ 18.5		+ 18.2	

* Die Trichloressigsäure scheint die Maltase unwirksam zu machen und mit Maltose eine Verbindung zu bilden, welche Kupferlösung nicht reduziert. Erst in einer 0.01 n Konzentration beginnt die Säure gegenüber dem Zucker und der Maltase sich vollständig indifferent zu verhalten.

Tabelle IX.

Tabelle X.

Säure-Konzentration	**Acrylsäure** $CH_2 = CH - COOH$		**Crotonsäure** $CH_3-CH=CH-COOH$		**Glykolsäure** $CH_2(OH) - COOH$		**Milchsäure** $CH_3-CH(OH)-COOH$		**Gluconsäure** $CH_2(OH)-[CH(OH)]_4-COOH$	
	I. Serie	II. Serie	I. Serie	II. Serie	I. Serie	II. Serie	I. Serie	II. Serie	I. Serie	II. Serie
0.400 N		+ 55.7		+ 92.1						
0.200 »		+ 92.1		+111.4						
0.130 »		+121.4		+130.0						
0.100 »		+ **158.5**	+ 148.2	+148.5	+ 130.0	+125.7	+ 55.7	+ 51.0	— 55.8	
0.080 »		+ 148.5		**+158.5**		+130.0		+ 83.5		
0.066 »		+139.2		+148.5		+134.6		+111.4		
0.057 »		+ 126.0		+143.8		+ 139.2		+ 121.4		
0.050 »	+123.7	+121.4	+ 142.6	+139.2	+ 139.2	+143.8	+ 139.2	+139.2	0	
0.040 »						**+158.5**		+ 148.5		
0.033 »						+148.5		+ **158.5**		
0.028 »						+139.2		+139.2		
0.025 »	+115.7		+ 132.8		+ 130.0	+130.0	+ 130.0	+130.0	— 55.7	
0.0166 »										
0.012 »										
0.010 »	+108.1		+ 115.7		+ 92.1		+ 121.4		+ 111.4	+ 106.8
0.006 »										+ **148.5**
0.005 »										+ 123.7
0.004 »	+ 90.9		+ 90.9		+ 74.2		+ 102.1		+ 111.4	+ 106.8
0.002 »	+ 81.8		+ 63.6		+ 55.7		+ 74.2		+ 83.5	
0.0013 »	+ 54.6		+ 36.4		+ 46.4		+ 55.7		+ 65.0	
0.00044 »	0		0		+ 9.2		+ 18.5		+ 18.5	

Tabelle XI.

Säure-Konzentration	Ketosäuren				Aldehydsäure	
	α		γ			
	Brenztraubensäure $CH_3-CO-COOH$		**Lävulinsäure** $CH_3\text{-}CO\text{-}(CH_2)_2\text{-}COOH$		**Glyoxalsäure** $COH-COOH$	
	I. Serie	II. Serie	I. Serie	II. Serie	I. Serie	II. Serie
0.400 N						
0.200 »						
0.130 »						
0.100 »	+115.7		+139.2		—100.0	
0.080 »						
0.066 »						
0.057 »						
0.050 »	+148.2	+148.5	+158.5	+158.5	— 47.0	
0.040 »		+151.0		**+158.5**		
0.033 »		+153.0		+148.5		
0.028 »		+158.0		+143.8		
0.025 »	+154.8	**+158.5**	+139.2	+139.2	+ 87.1	+ 88.3
0.0166 »		+148.5		+130.0		+102.1
0.012 »		+139.2		+121.4		+116.4
0.010 »	+132.8	+130.0	+111.4	+102.1	+130.7	+130.0
0.006 »						**+148.5**
0.005 »						+121.4
0.004 »	+108.1		+ 83.5		+ 98.0	+102.1
0.002 »	+ 90.9		+ 65.0		+ 76.2	
0.0013 »	+ 72.7		+ 46.4		+ 54.4	
0.00044 »	+ 18.2		+ 9.2		+ 10.8	

Glutarsäure gleicht in ihrem Einfluss auf die Hydrolyse der Bernsteinsäure, während bei der Adipinsäure die Aktivität zunahm. (Siehe Tabelle XII.)

Die übrigen Resultate sind in der Tabelle XIII angegeben.

Tabelle XII.

Einfluß der 2-basischen gesättigten organischen Säuren auf die Hydrolyse der Maltose durch Maltase.

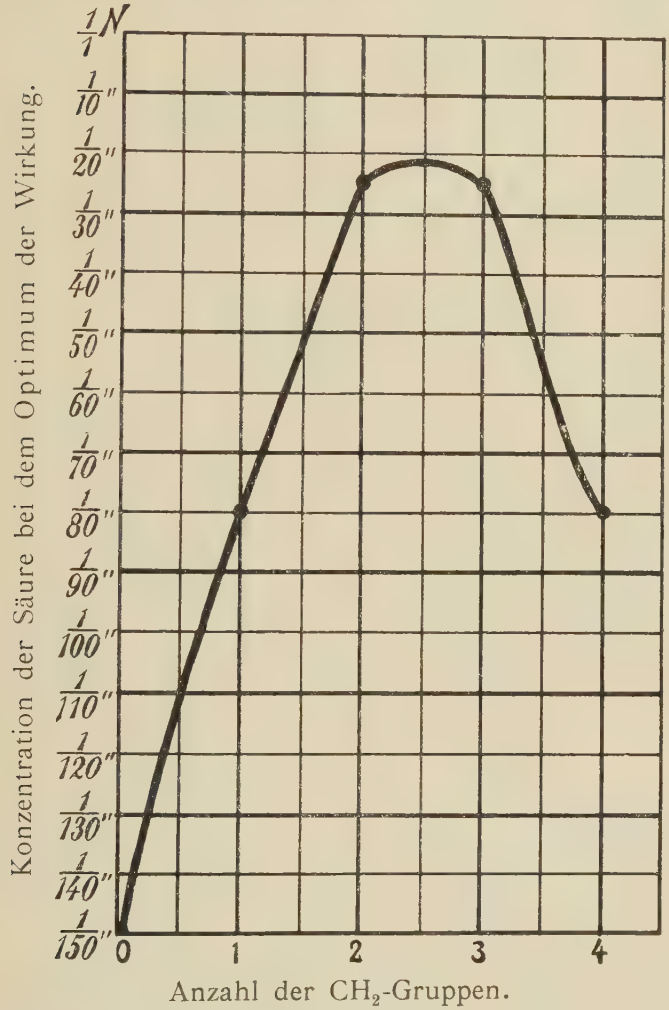


Tabelle XIII.

Säure-Konzentration	Oxalsäure COOH–COOH		Malonsäure $CH_2(COOH)_2$		Bernsteinsäure CH_2-COOH CH_2-COOH		Glutarsäure CH_2-COOH CH_2 CH_2-COOH		Adipinsäure CH_2-COOH CH_2 CH_2 CH_2-COOH	
	I. Serie	II. Serie	I. Serie	II. Serie	I. Serie	II. Serie	I. Serie	II. Serie	I. Serie	II. Serie
0.100 N	— 100.0		+ 8.5		+139.2	+139.2	+144.6		*	
0.080 »						+143.8				
0.066 »						+143.8				
0.057 »						+148.5				
0.050 »	— 100.0		+ 55.7		+148.5	+148.5	+152.5	+148.5	*	
0.040 »						**+158.5**		**+158.5**		
0.033 »						+148.5		+148.5		
0.028 »						+ 139.2		+139.2		
0.025 »	— 98.5	— 90.7	+ 139.2	+ 130.0	+ 130.0	+ 134.6	+ 163.4	+134.6	*	+148.5
0.0166 »		— 27.1		+139.2				+130.0		**+158.5**
0.012 »		+ 46.4		**+148.5**				+125.2		+153.5
0.010 »	+ 104.8	+ 102.1	+ 139.2	+ 139.2	+111.4		+141.6	+ 121.4	+152.5	+148.5
0.006 »		**+148.5**		+ 134.6						+121.4
0.005 »		+111.4		+134.6						+102.1
0.004 »	+ 75.9	+ 74.2	+130.0	+130.0	+ 83.5		+108.9		+ 98.0	
0.002 »	+ 42.7		+ 83.5		+ 55.7		+ 87.1		+ 54.4	
0.0013 »	+ 19.0		+ 55.7		+ 46.4		+ 54.4		+ 32.6	
0.00044 »	0		+ 18.2	+ 9.2	+ 18.2	+ 9.2	+ 10.8	+ 9.2	0	

* Maximum der Löslichkeit.

6. *Zweibasische ungesättigte Säuren.* An zwei Paaren von Säuren dieser Reihe ist der Einfluß der sogenannten räumlichen Isomerie geprüft worden. Obwohl die Fumarsäure sehr schwer in Wasser löslich ist, wurde sie doch des Vergleiches mit Maleïnsäure wegen zum Versuche genommen ; es ist höchst wahrscheinlich, daß sie das Optimum ihrer Wirkung mit der Konzentration $^1/_{60}$ n erreicht. (S. Tabelle XIV.)

7. *Zweibasische Oxysäuren.* Es wurden studiert : zwei dreiwertige Säuren : Tartron- und Äpfelsäure, eine vierwertige : die Traubensäure, und eine sechswertige : die d-Zuckersäure ; die fünfwertige Trioxyglutarsäure ist im Handel nicht zu haben. (Tab. XV.)

8. *Zweibasische Ketosäuren.* Als Beispiel wurde nur eine Säure dieser Reihe gewählt und zwar die Acetondicarbonsäure ; andere sind entweder an der Luft unbeständig, z. B. die krystallisierte Mesoxalsäure, oder nicht käuflich. (Tab. XV.)

9. *Optische Aktivität.* Es wurden zwei optische verschiedene Formen der Weinsäure studiert und zwar die r-Weinsäure und die (r + l) Weinsäure (Traubensäure).

10. *Dreibasische Säuren.* Als Beispiel dieser Reihe dienten von gesättigten Säuren die Tricarballylsäure, von ungesättigten die Aconitsäure und von Oxysäuren die Citronensäure (Tab. XVII.)

Tabelle XIV.

Säure-Konzentration	Fumarsäure HOC_2-C-H ‖ $H-C-CO_2H$		Maleïnsäure $H-C-CO_2H$ ‖ $H-C-CO_2H$		Itaconsäure $CH_2=C-COOH$ | CH_2-COOH		Mesaconsäure $CH_3-C-COOH$ ‖ $HOOC-C-H$		Citraconsäure $CH_3-C-COOH$ | $H-C-COOH$	
	I. Serie	II. Serie	I. Serie	II. Serie	I. Serie	II. Serie	I. Serie	II. Serie	I. Serie	II. Serie
0.100 N	*		—100.0		+119.8		+ 10.8		— 78.4	
0.080 »										
0.066 »										
0.057 »										
0.050 »	*		— 67.6	— 61.2	+141.6	+130.0	+ 87.1		— 21.6	
0.040 »										
0.033 »										
0.028 »										
0.025 »	*		+ 10.8	+ 9.2	+143.4	+148.5	+141.6	+139.2	+108.9	+111.4
0.0166 »		**+168.4**		+ 65.0		**+158.5**		+ 118.5		+ 121.4
0.012 »		+163.5		+102.1		+ 153.5		**+158.5**		+ 134.6
0.010 »	+ 163.4	+158.5	+ 111.6	+139.2	+ 155.2	+148.5	+ 163.4	+ 153.5	+152.5	+148.5
0.006 »		+ 148.0		**+148.5**		+ 139.2		+ 118.5		**+158.5**
0.005 »		+ 130.0		+ 131.6		+ 134.6		+ 121.1		+ 130.0
0.004 »	+ 108.9	+111.4	+119.8	+ 121.4	+ 129.8	+ 130.0	+ 108.9	+ 111.4	+ 108.9	+ 111.4
0.002 »	+ 65.3		+ 98.0		+ 87.1		+ 87.1		+ 54.4	
0.0013 »	+ 43.5		+ 54.4		+ 54.4		+ 43.5		+ 32.6	
0.00014 »	0		0		+ 10.8	+ 9.2	0		+ 10.8	+ 9.2

* Die Säure ist erst von der Konzentration 0.0166 löslich.

Tabelle XV.

Säure-Konzentration	Tartronsäure COOH—CH(OH)—COOH		Aepfelsäure COOH-CH_2-CH(OH)-COOH		Traubensäure COOH—$[CH(OH)]_2$—COOH		Zuckersäure COOH.$[CH(OH)]_3$—COOH		Acetondicarbonsäure COOH-CH_2-CO-CH_2-COOH	
	I. Serie	II Serie	I. Serie	II. Serie	I. Serie	II. Serie	I. Serie	II. Serie	I. Serie	II. Serie
0.100 N	0		+ 87.1		+ 83.5		— 81.4		+ 92.1	
0.080 »										
0.066 »										
0.057 »										
0.050 »	+108.9		+108.9		+102.1		— 36.4		+111.4	+111.4
0.040 »										+121.4
0.033 »										+130.0
0.028 »										+ 139.2
0.025 »	+141.6	+ 139.2	+ 130.7	+130.0	+121.4	+ 121.4	+ 65.0	+ 65.0	+148.5	+148.5
0.0166 »		**+158.5**		+139.2		+130.0		+102.1		**+158.5**
0.012 »		+ 148.5		**+ 158.5**		+139.2		+121.4		+ 143.5
0.010 »	+130.7	+ 139.2	+ 152.5	+153.5	+148.5	**+ 153.5**	+ 130.0	+ 130.0	+ 130.0	+130.0
0.006 »		+130.0		+148.5		+ 139.2		**+ 158.5**		
0.005 »		+121.4		+121.4		+221.4		+111.4		
0.004 »	+108.9	+ 111.4	+ 98.0	+ 92.1	+111.4	+111.4	+ 102.1	+ 97.6	+111.4	
0.002 »	+ 64.3		+ 65.3		+ 83.5		+ 83.5		+ 74.2	
0.0013 »	+ 32.6		+ 43.5		+ 65.0		+ 65.0		+ 37.1	
0.00044 »	0		0		+ 18.2	+ 9.2	+ 18.2	+ 9.2	0	

Tabelle XVI.

Säure-Konzentration	r-Weinsäure COOH—CH(OH)—CH(OH)—COOH		Traubensäure	
	I. Serie	II. Serie	I. Serie	II. Serie
0.100 N	+ 83.5		+ 83.5	
0.080 »				
0.066 »				
0.057 »				
0.050 »	+111.4		+102.1	
0.040 »				
0.033 »				
0.028 »				
0.025 »	+130.0	+121.4	+121.4	+121.4
0.0166 »		+134.6		+130.0
0.012 »		+139.2		+139.2
0.010 »	+148.5	**+153.5**	+148.5	**+153.5**
0.006 »		+139.2		+139.2
0.005 »		+121.4		+121.4
0.004 »	+111.4	+106.8	+111.4	+111.4
0.002 »	+ 83.5		+ 83.5	
0.0013 »	+ 55.7		+ 65.0	
0.00044 »	+ 18.2	+ 9.2	+ 18.2	+ 9.2

Tabelle XVII.

Säure-Konzentration	Tricarballylsäure $CH_2(COOH)-CH(COOH)-CH_2(COOH)$		Akonitsäure $CH(COOH)=C(COOH)-CH_2(COOH)$		Citronensäure $CH_2(COOH)\text{-}C(OH)(COOH)\text{-}CH_2(COOH)$	
	I. Serie	II. Serie	I. Serie	II. Serie	I. Serie	II. Serie
0.400 N		+ 92.1				
0.200 »		+ 121.4				
0.130 »		+ 130.0				
0.100 »	+ 152.5	+ 153.5	— 10.8		+ 76.2	
0.080 »		**+ 158.5**				
0.066 »		+ 148.5				
0.057 »		+ 143.5				
0.050 »	+ 141.6	+ 139.2	+ 108.9	+ 111.4	+ 108.9	
0.040 »				+ 121.4		
0.033 »				+ 139.4		
0.028 »				+ 148.5		
0.025 »	+ 119.8		+ 152.5	+ 153.3	+ 141.6	+ 139.2
0.0166 »				**+ 158.5**		+ 148.5
0.012 »				+ 158.5		+ 158.5
0.010 »	+ 98.0		+ 152.5	+ 153.5	+ 163.4	**+ 163.5**
0.006 »						+ 158.5
0.005 »						+ 130.0
0.004 »	+ 65.3		+ 98.0		+ 119.8	+ 111.4
0.002 »	+ 43.5		+ 65.3		+ 76.2	
0.0013 »	+ 21.7		+ 43.5		+ 54.4	
0.00044 »	0		0		+ 10.8	+ 9.2

B. Benzolreihe.

Die Arbeit mit den Säuren dieser Reihe war sehr erschwert und zwar aus folgenden Gründen:

1. viele Säuren deren Untersuchung sehr interessant sein könnte, sind in Wasser sehr schwer löslich;

2. Viele im Wasser lösliche Säuren sind im Handel nicht zu bekommen;

3. einige Säuren, die löslich und käuflich sind, lassen sich nicht titrieren, z. B. die m-Oxybenzoesäure, weshalb der Gehalt ihrer Lösungen auf gravimetrischem Wege bestimmt werden mußte. Deshalb ist auch das Studium dieser Säure-Reihe unvollständig. Auch gestattete die geringe Löslichkeit der Säuren nur die Untersuchung von Konzentrationen, welche erheblich unter denen lagen, in denen andere Säuren die Optimalwirkung entfalteten.

11. *Einbasische aromatische Säuren.* Zu den Versuchen wurden gebraucht: zwei einwertige: die Benzoesäure und o-Toluylsäure; eine zweiwertige: die Oxybenzoesäure; eine dreiwertige: die Protocatechusäure und schließlich eine vierwertige: die Gallussäure. (Tab. XVIII.)

12. *Einbasische Ketosäuren.* Als Beispiel wurden drei Säuren dieser Reihe genommen: die Benzoylameisensäure, Benzoylessigsäure und Benzoylpropionsäure. (S. Tab. XIX.)

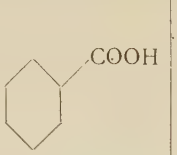
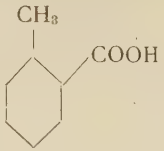
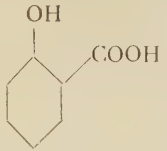
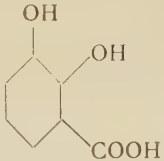
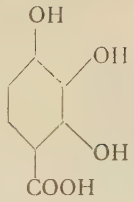
13. *Zweibasische aromatische Säuren.* Nur Phtalsäure wurde untersucht. (Tab. XIX.)

14. *Den Einfluß der o-, m- und p-Stellung* schildert die Tabelle XX.

15. *Der Einfluß der Phenylgruppe* (C_6H_5) ist aus Tabelle XXI ersichtlich.

Damit ist das Material erschöpft und ich kann an die Zusammenfassung der Resultate treten.

Tabelle XVIII.

Säure-Konzentration	Benzoësäure 	o-Toluylsäure 	o-Oxybenzoësäure 	Protocatechusäure 	Gallussäure 
	I. Serie	I. Serie	I. Serie	I. Serie	I. Serie
0.0166 N	*	*	*	+130.0	+139.2
0.0100 »	+139.2	*	*	+111.4	+121.4
0.0040 »	+126.2	+102.1	+102.1	+ 65.0	+ 74.2
0.0020 »	+102.1	+ 74.2	+ 64.3	+ 37.1	+ 46.4
0.0013 »	+ 74.2	+ 37.1	+ 32.6	+ 18.5	+ 18.5
0.00044 »	+ 37.1	+ 9.2	0	+ 9.2	+ 9.2

* Säure zu wenig löslich um die entsprechende Konzentration zu erhalten.

Tabelle XIX.

Säure-Konzentration	**Benzoylameisensäure** $C_6H_5 . CO - COOH$		**Benzoylessigsäure** $C_6H_5 - CO - CH_2 - COOH$		**Benzoylpropionsäure** $C_6H_5\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$		**Phtalsäure** $C_6H_4 - (COOH)_2$	
	I. Serie	II. Serie	I. Serie	II. Serie	I. Serie	II. Serie	I. Serie	II. Serie
0.100 N	— 10.8						0	
0.080 »								
0.066 »								
0.057 »								
0.050 »	+ 98.0	+ 98.0					+102.1	
0.040 »		+111.4						
0.033 »		+121.4						
2.028 »		+130.0						
0.025 »	+158.5	**+158.5**					+130.0	+130.0
0.0166 »		+148.5						+139.2
0.012 »		+139.2						**+148.5**
0.010 »	+130.0	+130.0					+139.2	+139.2
0.0066 »								+130.0
0.005 »			*		*			+111.4
0.004 »	+ 98.0		+ 111.4		+ 121.4		+ 92.1	+ 92.1
0.002 »	+ 55.7		+ 74.2		+ 83.5		+ 65.0	
0.0013 »	+ 27.8		+ 37.1		+ 18.5		+ 27.8	
0.00044 »	+ 9.2		+ 9.2		0		0	

* Siehe Seite 45.

Tabelle XX.

Säure-Konzentration	Toluylsäuren			Oxybenzoesäuren		
	o.—	m.—	p.—	o.—	m.—	p.—
	I. Serie	I. Serie	I. Serie	I. Serie	I. Serie	I. Serie
0.0166 N	*	*	*	*	*	+ 153.5
0.01 »	*	*	+ 148.5	*	+ 139.2	+ 144.5
0.005 »	*	+ 130.0	+ 139.2	*	—	—
0.004 »	+ 102.1	+ 121.4	+ 126.2	+ 102.1	+ 111 4	+ 121.4
0.002 »	+ 74.2	+ 83.5	+ 102.1	+ 64.3	+ 83.5	+ 92.1
0.0013 »	+ 37.1	+ 46.4	+ 74.2	+ 32.6	+ 46.4	+ 55.7
0.00044 »	0	+ 9.2	+ 18.5	0	+ 9.2	+ 18.2

* Siehe Seite 45.

Tabelle XXI.

Säure-Konzentration	Essigsäure		Phenylessigs.		Propionsäure		Phenylpropions.		Glycolsäure		Phenylglycols.	
	I. Serie	II. Serie	I. Serie	II. Serie	I. Serie	II. Serie	I. Serie	II. Serie	I. Serie	II. Serie	I. Serie	II. Serie
0.100 N	+ 63.6				+114.0				+130.0	+126.0	+102.1	
0.080 »										+130.0		
0.066 »										+134.6		
0.057 »										+139.2		
0.050 »	+ 81.8	+ 83.5			+142.3	+139.2			+139.2	+148.8	+130.0	+130.0
0.040 »		+102.1				**+158.5**				**+158.5**		+134.8
0.033 »		+121.4				+148.5				+148.5		+139.2
0.028 »		**+148.5**				+143.8				+139.2		+143.8
0.025 »	+123.7	+121.4	*		+142.3	+139.2	*		+130.0	+130.0	+148.5	+148.5
0.0166 »		+116.4	+148.5			+134.6						**+158.5**
0.012 »		+111.4				+130.0	+139.2					+143.8
0.010 »	+ 95.7	+ 92.1	+139.2		+123.3	+121.4	+130.0		+ 92.1		+130.0	+130.0
0.006 »												
0.005 »												
0.004 »	+ 80.0		+121.4		+ 85.4		+102.1		+ 77.2		+ 92.1	
0.002 »	+ 52.7		+ 83.5		+ 39.9		+ 83.5		+ 55.7		+ 55.7	
0.0013 »	+ 22.7		+ 46.4		+ 28.4		+ 55.7		+ 46.4		+ 27.8	
0.00044 »	0		+ 9.2		+ 9.5		+ 9.2		+ 9.2		0	

* Siehe Seite 45.

ZUSAMMENFASSUNG.

Aus den vorstehenden Resultaten können folgende Schlüsse gezogen werden :

1. Zwischen den organischen und anorganischen Säuren ist bezüglich ihrer Einwirkung auf die Hydrolyse der Maltose kein scharfer Unterschied bemerkbar : einige organische Säuren, z. B. die Oxal-, Maleïn-, Citracon-Säure, abgesehen von den Chlorsubstitutionsprodukten der Fettsäuren, zeigen dieselbe Aktivität, wie die wirksamsten Mineralsäuren : Schwefel-, Salz- und Salpetersäure. Nicht alle Mineralsäuren sind jedoch so aktiv wie z. B. die Schwefelsäure ; die Phosphor-, Phosphorige-, Borsäure und andere zeigen sogar eine kleinere Aktivität, als manche organische Säuren. Eine besondere Stellung nimmt die Borsäure ein, indem sie noch bei der stärksten Konzentration (0.4N) einen günstigen Einfluß auf die Hydrolyse ausübt. Das stimmt mit den Angaben von Agulhon [1] und von Rosenblatt [2] vollständig überein, obwohl sie mit anderen Enzymen arbeiteten. Der letztere berichtet, daß die Borsäure in der Konzentration $^{M}/_{2}$ auf die alkoholische Gärung noch einen günstigen Einfluß besaß, dagegen in der Konzentration $^{M}/_{4}$ vollständig indifferent blieb.

[1] H. Agulhon, Influence de l'acide borique sur les actions diastasiques. *Ann. de l'Inst. Past.* XXIV, 1910, S. 495.

[2] Rosenband und Rosenblatt, Recherches sur l'infl. paralysante. . . . *Ann. de l'Inst. Past.* XXIV, 1910, S. 196.

Dieses nahezu indifferente Verhalten der Borsäure ist leicht verständlich : sie ist außerordentlich schwach ; die Dissoziationskonstante, unter vergleichbaren Bedingungen gemessen, zeigt, daß die Borsäure zwischen Kohlensäure und Schwefelwasserstoff einerseits, und Cyanwasserstoff und Phenol anderseits steht. [1]

Bei den drei studierten einbasischen Mineralsäuren wurde die Enzymwirkung in der $^1/_{10}$ n Konzentration vollständig gehemmt. Dieselbe Wirkung hatte die Konzentration $^1/_{20}$ n bei der Salz- und Salpetersäure. Fast für alle hier in Betracht kommenden Mineralsäuren ist mit der Konzentration $^1/_{2250}$ n die Indifferenz erreicht. Eine Ausnahme bildet die Arsensäure, welche in dieser Konzentration noch einen günstigen Einfluß (+ 9,8 %) übt.

Die Optimalmenge der Säure entsprach bei den untersuchten einbasischen Säuren der Konzentration $^1/_{160}$ n ; und es ist merkwürdig, daß der Optimalwert der Hydrolyse bei allen diesen Säuren gleich ist, nämlich + 148,5 % (für Jodsäure + 143,8 % ; der Unter-schied liegt jedoch fast innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler.)

Für die zweibasischen und die dreibasischen Säuren liegt das Optimum der Wirkung zwischen den Konzentrationen $^1/_{175}$ n und $^{10}/_{175}$ n (Schwefelsäure — Arsensäure). Die Borsäure nimmt, wie gesagt, hier eine besondere Stellung ein.

2. Die Versuche mit den einbasischen gesättigten organischen Säuren zeigten, daß mit der Häufung von CH_2-Gruppen die Wirkung allmählich schwächer wird.

[1] Abegg, *Samml. chem. Verträge* VIII, 1903, S. 1 ; zit. nach Höber, *Physik. Chem. der Zelle und Gewebe*, 1906, 2. Aufl., S. 96—97.

Möglicherweise steigt bei den weiteren Gliedern dieser Reihe die Aktivität wieder, wie dies bei den zweibasischen gesättigten Säuren (Tab. XII), von der Glutarsäure ab, tatsächlich beobachtet worden ist.

Auf experimentellem Wege konnte jene Vermutung nicht festgestellt werden, da die höheren Homologen der Valeriansäure im Wasser fast unlöslich sind.

3. Die iso-Verbindungen sind in der Regel in ihrer Wirkung stärker als die entsprechenden normalen Säuren, z. B. liegt

für die Buttersäure das Optimum bei der Konzentration . . . . . $^{10}/_{100}$ n
für die iso-Buttersäure bei . . . . . $^{10}/_{175}$ n

oder

für die Valeriansäure liegt das Optimum bei $^{10}/_{75}$ n
für die iso-Valeriansäure bei . . . . . $^{10}/_{200}$ n
für die Trimethylessigsäure bei . . . . . $^{10}/_{300}$ n

4. Wenn wir die gesättigten mit den ungesättigten einbasischen Säuren vergleichen, so sehen wir, daß die doppelte Bindung eine Verstärkung der Säurewirkung zur Folge hat; z. B.

für die Buttersäure liegt das Optimum bei $^{10}/_{100}$ n
für die Crotonsäure bei . . . . . $^{10}/_{125}$ n

5. Auch durch den Eintritt der Hydroxylgruppe nimmt die Aktivität zu, was bei den Oxycarbonsäuren augenscheinlich ist; z. B.

Essigsäure-Optimum . . . . . $^{1}/_{35}$ n
Glycolsäure-Optimum . . . . . $^{1}/_{25}$ n

oder

Propionsäure-Optimum . . . . . $^{10}/_{250}$ n
Milchsäure-Optimum . . . . . $^{10}/_{175}$ n

6. Mit der Anzahl der eintretenden Hydroxylgruppen nimmt auch die Wirksamkeit der Säure zu; z. B.

Tartronsäure-Optimum . . . . . $^1/_{60}$ n
Äpfelsäure-Optimum . . . . . $^1/_{80}$ n
Traubensäure-Optimum . . . . . $^1/_{100}$ n
Zuckersäure-Optimum . . . . . $^1/_{150}$ n

7. Durch den Eintritt des Sauerstoffatoms (Übergang von $-CH_2-$ in $-CO-$) verstärkt sich der Einfluß der Säure ebenfalls; z. B.

Propionsäure-Optimum . . . . . $^1/_{25}$ n
Brenztraubensäure-Optimum . . . . . $^1/_{40}$ n
oder
Valeriansäure-Optimum . . . . . $^{10}/_{75}$ n
Lävulinsäure-Optimum . . . . . $^{10}/_{250}$ n

8. Die Stellung der Ketogruppe hat auch einen gewissen Einfluß auf die Fermentwirkung. Das veranschaulicht die Tabelle XI, aus welcher wir sehen, daß Carbonyl in α-Stellung aktiver als in γ-Stellung wirkt.

9. Auch bei der Vergrößerung des Moleküls durch eine CH-Gruppe nimmt die Aktivität zu. (Tab. IX), z. B.

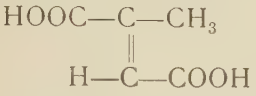
Optimum für Acrylsäure . . . . . $^{10}/_{100}$ n
Optimum für Crotonsäure . . . . . $^{10}/_{125}$ n

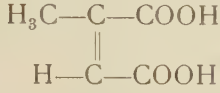
10. Das Verhalten der ungesättigten zweibasischen Säuren kann als Beispiel für den Einfluß stereoisomerer Verschiedenheit dienen. Es hat sich gezeigt, daß je näher die Carboxylgruppen einander liegen, desto stärker die entsprechenden Säuren wirken; z. B.

Fumarsäure
$$\begin{matrix} H-C-COOH \\ \| \\ COOH-C-H \end{matrix}$$
Optimum $^1/_{60}$ n

Maleïnsäure
$$\begin{matrix} H-C-COOH \\ \| \\ H-C-COOH \end{matrix}$$
Optimum $^1/_{150}$ n

Ebenso bei den Säuren von der Formel $C_5H_6O_4$:

Mesaconsäure  Optimum $^1/_{80}$ n

Citraconsäure  Optimum $^1/_{150}$ n.

11. An den zwei Weinsäuren wurde der Einfluß der optischen Isomerie auf die Hydrolyse der Maltose durch Maltase studiert. Die Resultate überzeugten uns davon, daß die optische Aktivität ohne Einfluß auf die Enzymwirkung bleibt ; bei der r-Weinsäure und der (r + l) Weinsäure sind die optimalen Konzentrationen identisch.

12. Durch die Einführung des Chloratoms kann man die Säure « verstärken » ; z. B.

für Essigsäure liegt das Optimum bei . . $^1/_{35}$ n
für Monochlorsäure liegt das Optimum bei $^1/_{150}$ n
für Dichlorsäure liegt das Optimum bei . $^1/_{200}$ n
für Trichlorsäure liegt das Optimum bei < $^1/_{200}$ n

Es ist sehr wahrscheinlich, daß das Optimum für Trichloressigsäure bedeutend niedriger liegt, worauf die Prozentzahl + 138,5 % hindeutet.

13. Eintritt der CH_3-Gruppe ruft bei den einbasischen aromatischen Säuren eine Verstärkung der Wirkung hervor (siehe Tab. XVIII).

14. Über den Einfluß des Eintritts der OH-Gruppe in aromatische Säuren läßt sich nichts Sicheres sagen, da die bisherigen Resultate zu wenig zahlreich sind, um etwaige Schlüsse daraus ziehen zu können. (Tab. XVIII.)

15. Verschiedenheiten der Wirkung von o-, m- und p- substituierten isomeren Säuren auf die Hydrolyse

sind festgestellt; dabei zeigte sich, daß die ortho-Isomeren am meisten aktiv sind. (Tab. XX.)

16. Durch die Einführung der Phenylgruppe steigt die Aktivität der Säure; z. B.

für die Glycolsäure liegt das Optimum bei $^1/_{25}$ n
für die Phenylglycolsäure liegt das Optimum bei . . . . . $^1/_{60}$ n

17. Sehr charakteristisch ist es, daß das erreichte Optimum bei fast allen Säuren gleich und zwar + 158,5 % ist. Als Ausnahmen sind hier zu nennen:

Die Fumarsäure . . . . . + 168,5 %
Phosphorige- und Arsen-Säure . . . + 139,2 %
einige andere Säuren, wie z. B. Salpeter-, Salz-, Phosphorsäure etc. . . . . + 148,5 %

Dabei muß daran erinnert werden, daß die Versuchsfehler ca. ± 3,5 % betragen können. (S. 20.)

18. Im allgemeinen bemerkt man, daß bei den starken Säuren von einer gewissen Konzentration an das Optimum sehr rasch erreicht wird (vgl. das plötzliche Ansteigen der Kurve in Tab. I), bei den schwachen Säuren nur allmählich.

19. Bei den schwachen Säuren übt noch die kleinste Konzentration, in diesem Falle $^1/_{2250}$ n, einen günstigen Einfluß auf die Hydrolyse aus, so bei der Glycol-, Bernstein-, Butter-, Benzoe- und anderen Säuren. Unter den starken Säuren sind als Ausnahmen nur die Monochlor-, Dichlor- und Trichloressigsäure zu nennen, welche bei derselben Konzentration ebenfalls einen günstigen Einfluß haben.

20. Die starken Säuren beginnen erst mit der Konzentration $^1/_{750}$ n die Hydrolyse zu beschleunigen.

21. Endlich muß nochmals betont werden, daß keine

der untersuchten Säuren für sich allein die Maltose während der Versuchszeit zu hydrolysieren vermag. (Vgl. S. 22.)

Wir haben also gezeigt, daß zwischen der Säurewirkung und der Konstitution der Säuren ein enger Zusammenhang existiert. Sicherlich ist aber die Konstitution nicht der einzige die Fermentwirkung beeinflussende Faktor; auch der Dissoziationsgrad spielt wohl eine gewisse Rolle.

Schon im Jahre 1884 hatte Ostwald [1] festgestellt, daß die Säuren im allgemeinen desto intensiver wirken, je stärker sie in ihre Ionen dissoziiert sind.

Für biochemische Reaktionen ist diese Tatsache durch die systematischen Untersuchungen von G. Senter [2] bestätigt worden. Er hat nämlich in seiner Arbeit « Über das Wasserstoffsuperoxyd zersetzende Enzym des Blutes » gezeigt, daß die verzögernde Wirkung der Säuren in erster Linie der H-Ionen-Konzentration proportional ist.

In letzter Zeit hat Sörensen [3], ausgehend von der Tatsache, daß enzymatische Prozesse von dem Aciditätsgrad abhängen, die H-Ionen-Konzentrationen, bei denen diese Prozesse ihr Optimum erreichen, gemessén und die Ergebnisse in einem reichen Kurven-Material dargestellt. Es zeigte sich, daß der « wirkliche Säuregrad » in erster Linie von der elektrischen Dissoziation, dann von der Anwesenheit anderer Salze, Proteïnstoffe etc. abhängig ist.

[1] W. Ostwald, Die Inversion des Rohrzuckers. *Journ. f. prak. Ch. N. F.*, XXIX, 1884, S. 385.

[2] G. Senter, *Z. f. physik. Ch.*, LI. 1905, S. 683.

[3] Sörensen, Über die Messung der H-Ionen-Konzentration. *Bioch. Zeit.*, XXIII, 1910 (Tafel).

In der vorliegenden Arbeit findet sich die Abhängigkeit der Säurewirksamkeit von der elektrischen Dissoziation bestätigt. (S. Tab. XXII.)

Die Tabelle XXII bietet uns die Möglichkeit, wichtige Schlüsse zu ziehen. Sie zeigt uns den Grad der Übereinstimmung zwischen dem « Stärkegrad » der Säuren, der Geschwindigkeit einer katalytischen Reaktion, nämlich der Rohrzucker-Inversion, und dem Einflusse der Säuren auf einen enzymatischen Prozeß bei den optimalen Konzentrationen. Die zwei ersten Zahlenspalten beziehen sich auf $^{n}/_{2}$-Lösungen ; um die Resultate übersichtlich zu machen, wurden alle Werte auf Salzsäure = 100 berechnet.

Tabelle XXII [1].

Säuren	Elektrische Leitungsvermögen	Inversion des Rohrzuckers	Einfluß auf die Maltase-Wirkung (Optimum)
Salzsäure	100.0	100.0	$^{1}/_{160}$ n
Salpetersäure	99.6	100.0	$^{1}/_{160}$ n
Schwefelsäure	65.1	73.2	$^{1}/_{170}$ n
Phosphorsäure. . . .	7.3	6.2	$^{1}/_{25}$ n
Arsensäure	5 4	4.8	$^{10}/_{175}$ n
Trichloressigsäure. . .	62.3	75.4	$< ^{1}/_{200}$ n
Dichloressigsäure . . .	25.3	27.1	$^{1}/_{200}$ n
Monochloressigsäure . .	4.9	4.8	$^{1}/_{150}$ n
Essigsäure	1.4	0.4	$^{1}/_{35}$ n
Oxalsäure	19.7	18.6	$^{1}/_{150}$ n
Maleïnsäure	3.1	3.1	$^{1}/_{80}$ n
Bernsteinsäure	0.58	0.55	$^{1}/_{25}$ n

[1] Victor Henri, *Cours de chimie physique*, S. 108.

Die Tabelle zeigt, daß zwischen dem « Dissoziationsgrad » und der Geschwindigkeit der Rohrzucker-Inversion eine gute Übereinstimmung besteht ; nicht so gut ist sie für den Einfluß auf die Maltasewirksamkeit, hier zeigt sich vielmehr eine weitgehende Differenz in der Wirksamkeit der Säuren bei diesen Prozessen :

1. Es ist ein bedeutender quantitativer Unterschied zwischen dem Dissoziationsgrad und dem Einfluß auf die Fermentwirkung vorhanden ; ein Parallelismus besteht nicht, das geht aus der Betrachtung der Chloressigsäuren deutlich hervor.

2. Nicht immer ordnen sich die Säuren hinsichtlich ihres Einflusses auf die Maltasewirksamkeit in derselben Reihenfolge wie bei der elektrolytischen Dissoziation ; z. B. ist die Schwefelsäure in Bezug auf die Enzymwirkung aktiver als die Salzsäure, dagegen ist ihr Dissoziationsgrad kleiner. Die Dichloressigsäure ist aktiver als die stärkste Mineralsäure, obwohl sie viel weniger dissoziiert ist ; und die Trichloressigsäure ist zweifellos noch wirksamer als Dichloressigsäure (s. S. 53). Als weiteres gutes Beispiel können die ersten vier Glieder der einbasischen gesättigten Fettsäuren dienen. (Tab. XXIII.) Diese Tabelle enthält die Dissoziationskonstanten dieser Säuren [1], nach dem Verdünnungsgesetz berechnet, sowie die optimalen Konzentrationen der Säuren hinsichtlich ihres Einflusses auf die Maltase. wirksamkeit.

[1] In derselben Reihenfolge ordnen sich die Säuren in Bezug auf die Inversion des Rohrzuckers.

Tabelle XXIII.

Säuren	Dissoziations-Konstante k = bei 25°C	Einfluß auf die Maltase-Wirksamk. (Optimum)
Ameisensäure . . .	0.02140	$^1/_{60}$ n
Essigsäure	0.00180	$^1/_{35}$ n
Propionsäure . . .	0.00134	$^1/_{20}$ n
Buttersäure . . .	0.00149	$^1/_{10}$ n

Man sieht, daß die Reihenfolge der Säuren bis zur Buttersäure dieselbe bleibt ; die Buttersäure aber zeigt eine kleinere Aktivität als die Propionsäure, obwohl sie stärker als die letztere dissoziiert ist.

In vielen anderen Fällen stimmen aber die Reihenfolgen vollkommen überein, z. B. bei der optisch-aktiven Weinsäuren und anderen stereoisomeren und isomeren Verbindungen [1].

Loeb [2] dürfte die Sachlage am besten geschildert haben und zwar mit folgenden Worten : « Die bisherigen « Versuche über die physiologische Wirksamkeit der « Säuren haben zu zwei allgemeinen Resultaten geführt, « von denen einige mit der Theorie der elektrolytischen « Dissoziation übereinstimmen, die anderen aber schein- « bar im Widerspruche stehen.... Die störende Variable « ist die Konstitution der Säuren. »

[1] W. Ostwald. Volumchemische und optischchemische Studien, *Journ. f. prak. Ch.*, XVIII, 1889, S. 328.

[2] J. Loeb, Chemische Konstitution und physiologische Wirksamkeit der Säuren. *Biochem. Zeit.*, XV, 1906, S. 524.

Alphabetisches Säurenverzeichnis.

Acetondicarbonsäure	S	Gluconsäure	S
Acrylsäure	S	Glutarsäure	S
Äpfelsäure	S	Glycolsäure	M
Adipinsäure	?	Glyoxalsäure	S
Akonitsäure	S	**I**taconsäure	K
Ameisensäure [1]	K	**J**odsäure	K
Arsensäure [1]	K	**L**ävulinsäure	S
Benzoësäure [1]	M	**M**aleïnsäure	K
Benzoylameisensäure	S	Malonsäure [1]	S
Benzoylessigsäure	S	Mesaconsäure	K
Benzoylpropionsäure	S	Milchsäure [1], [2], [4]	S
Bernsteinsäure [1], [2]	K	Monochloressigsäure [1]	K
Borsäure [3]	B u. H	**O**xalsäure [1], [2], [4]	K
Brenztraubensäure	S	Oxybenzoesäure- « o- »	S
Buttersäure-n	« K »	Oxybenzoesäure- « m- »	S
Buttersäure-iso [4]	K	Oxybenzoesäure- « p- » [1]	S
Crotonsäure	K	**P**henylessigsäure	K
Citraconsäure [1]	K	Phenylpropionsäure	S
Citronensäure [1]	K	Phenylglykolsäure	K
Dichloressigsäure [1]	K	Phosphorsäure [1]	B
Essigsäure [1]	« K »	Phosphorige Säure	K
Fumarsäure	K	Phtalsäure	S
Gallussäure	S	Protocatechusäure	K

[1] Vgl. Rosenblatt und Rosenband, loc. cit. (Zymase).
[2] Vgl. Fernbach, loc. cit. (Saccharase).
[3] Vgl. H. Agulhon, loc. cit. (Amylase).
[4] Vgl. Kjeldahl, loc. cit. (Amylase).

Propionsäure [1]	« K »	Toluylsäure- « o- »	K
Salzsäure [1, 4, 5, 6]	« K »	Toluylsäure- « m- »	K
Salpetersäure [1] .	« K »	Toluylsäure- « p- »	K
Schwefelsäure [1, 2, 4, 7]	K	**V**aleriansäure-n	S
Tartronsäure [1, 2]	K	Valeriansäure-iso [1]	K
Tricarballylsäure	S	**W**einsäure- « n »	K
Trichloressigsäure [1]	« M »	Weinsäure- « r + l »	K
Trimethylessigsäure	K	**Z**uckersäure	S

Abkürzungen : S = Schuchardt (Görlitz)
K = Kahlbaum (Berlin).
« K » = Kahlbaum (reinstes Produkt).
M = Merck (Darmstadt).
« M » = Merck (reinstes Produkt).
B = Bernoulli (Basel).
B u. H = Bender und Hobein (Zürich).

[1] Vgl. Rosenblatt und Rosenband, loc. cit. (Zymase).
[2] Vgl. Fernbach, loc. cit. (Saccharase).
[4] Vgl. Kjeldahl, loc. cit. (Amylase).
[5] Vgl. Cole, loc. cit. (Saccharase).
[6] Vgl. Kübel, loc. cit. (Amylase).
[7] Vgl. Dubourg, loc. cit (Maltase).

Vergleichungstabelle.

Teile der Normallösungen (in decim. Brüchen)	Teile der Normallösung (in gewöhnl. Brüchen)
0.400 N	$^{10}/_{25}$ N
0.200 »	$^{10}/_{50}$ »
0.133 »	$^{10}/_{75}$ »
0.100 »	$^{10}/_{100}$ »
0.080 »	$^{10}/_{125}$ »
0.066 »	$^{10}/_{150}$ »
0.057 »	$^{10}/_{175}$ »
0.050 »	$^{1}/_{20}$ »
0.040 »	$^{1}/_{25}$ »
0.033 »	$^{1}/_{30}$ »
0.028 »	$^{1}/_{35}$ »
0.025 »	$^{1}/_{40}$ »
0.0166 »	$^{1}/_{60}$ »
0.012 »	$^{1}/_{80}$ »
0.010 »	$^{1}/_{100}$ »
0.0066 »	$^{1}/_{150}$ »
0.005 »	$^{1}/_{200}$ »
0.004 »	$^{1}/_{250}$ »
0.002 »	$^{1}/_{500}$ »
0.0013 »	$^{1}/_{750}$ »
0.00044 »	$^{1}/_{2250}$ »

Lebenslauf.

Geboren im Jahre 1886 in Łęczyca (Polen) absolvierte ich im Jahre 1900 bis 1905 die Lodzer Manufaktur-Industrie-Schule. Im Jahre 1907 wurde ich an der Universität Bern (Schweiz) immatrikuliert, wo ich im Laboratorium des frühzeitig verstorbenen Prof. C. Friedheim während 2 Semestern gearbeitet hatte. Dort habe ich die erste Anregung zum Studium der Gärungs-Chemie von meinem hoch verehrten Landsmann Professor Dr. St. v. Kostanecki bekommen. Im Jahre 1908 habe ich mich an der Universität Freiburg in der Schweiz immatrikuliert, wo ich bis 20. März 1911 studierte.

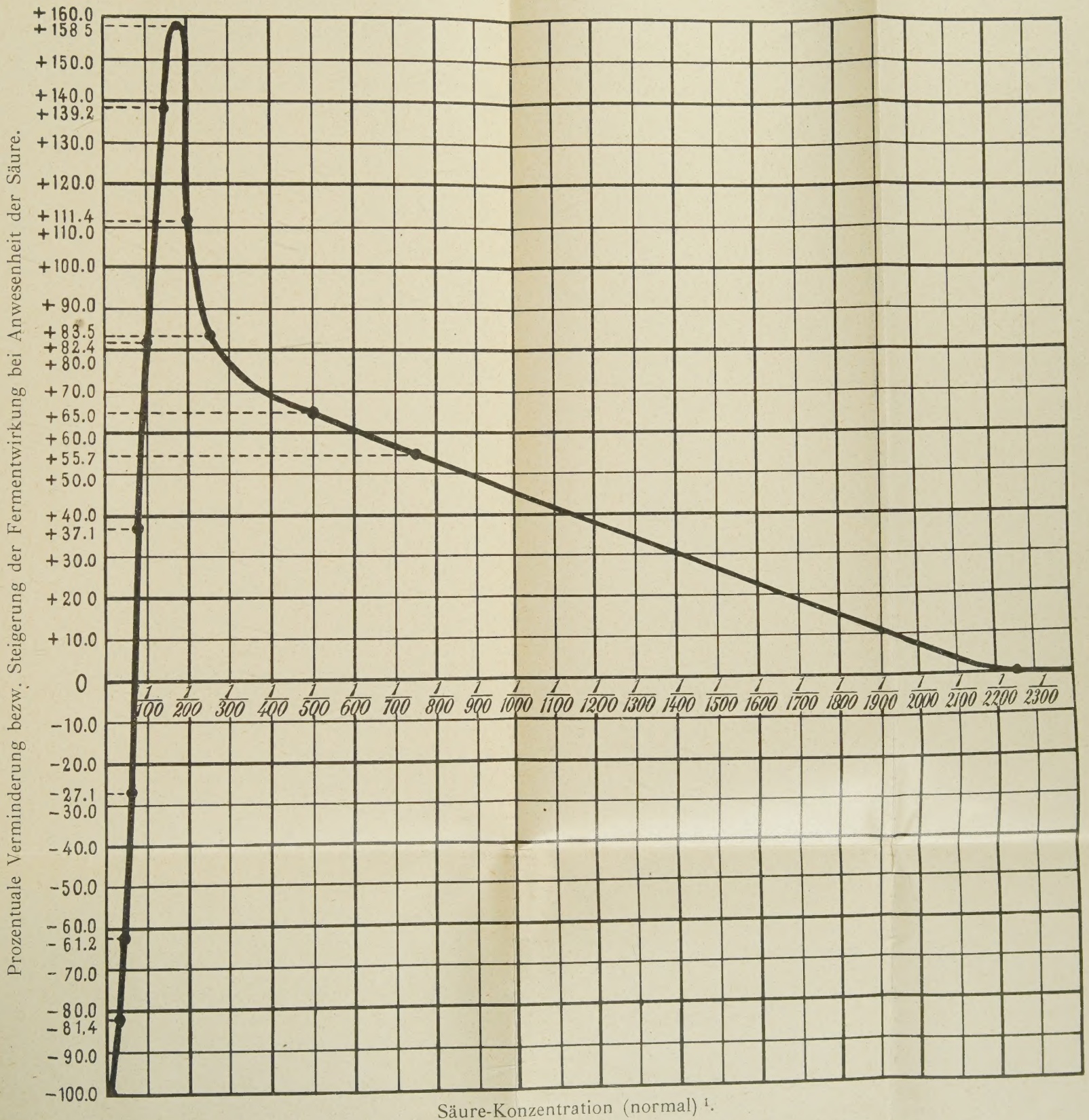
In Freiburg besuchte ich die Vorlesungen der Herren Professoren Dhéré, Glücksmann, Bistrzycki und Kathariner; ich arbeitete auch in den Laboratorien der Chemie, Bakteriologie und biologischen Chemie.

Meinen verehrten Lehrern und besonders den Herren Professoren Dhéré und Glücksmann für Ihre wissenschaftliche Unterstützung, möchte ich meinen wärmsten Dank aussprechen.

Freiburg (Schweiz). — St. Paulus-Druckerei.

Tabelle I.

Einfluß der Schwefelsäure auf die Hydrolyse der Maltose durch Maltase.



[1] Da sich für einige Konzentrationen (z. B. $^{10}/_{175}$) der Gebrauch der echten Brüche unbequem erwies, so sind sie in den folgenden Tabellen in dezimalen Brüchen angegeben. Die Vergleichungs-Tabelle findet sich am Ende.